

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-026424

(43)Date of publication of application : 30.01.2001

(51)Int.Cl.

C01G 45/00  
H01M 4/58

(21)Application number : 11-198787

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 13.07.1999

(72)Inventor : YOSHIO MASAYUKI  
OKADA MASAKI

## (54) LITHIUM-MANGANESE OXIDE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a spinel structure having a specified specific surface area and a composition, from which elution of Mn is suppressed by mixing a lithium raw material and a manganese raw material in a specific ratio, then firing the obtained mixture under an oxygen atmosphere, further adding and mixing and additional lithium raw material and firing the obtained mixture under an oxygen atmosphere at a particular temp.

SOLUTION: LiOH used as a lithium raw material and MnO<sub>2</sub> or the like used as a manganese raw material are mixed in the molar ratio of Li to Mn of 1:2. The obtained mixture is subjected to the first firing under an atmosphere containing gaseous oxygen in an amount of not less than that of gaseous oxygen contained in the atmosphere, thereby a lithium-manganese oxide having stoichiometric composition is synthesized. Thereafter, LiOH being the lithium raw material is added to the oxide so that the molar ratio of Li to Mn becomes higher than 1:2 and lower than 4:5. The obtained mixture is subjected to second firing at a temp. of less than the temp. at which oxygen begins to be released. Thereby, the lithium-manganese oxide with spinel-type crystal structure, having a BET specific surface area of 0.1 to 1 m<sup>2</sup>/g and being expressed by the formula [Li](8a)[Li<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>](16d)O<sub>4+y</sub>(32e), (0<x<1/3, 0<y<0.2), wherein ( ) expresses the site position of spinel structure is obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-26424

(P 2 0 0 1 - 2 6 4 2 4 A)

(43) 公開日 平成13年1月30日 (2001. 1. 30)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C01G 45/00

C01G 45/00

4G048

H01M 4/58

H01M 4/58

5H003

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全6頁)

(21) 出願番号

特願平11-198787

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

(22) 出願日

平成11年7月13日 (1999. 7. 13)

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 芳尾真幸

佐賀県佐賀市本庄町大字本庄592番地29

(72) 発明者 岡田昌樹

山口県徳山市城ヶ丘5丁目10-2-102

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB05 AC06 AD04 AD06

AE05

5H003 AA04 BA01 BA03 BB05 BC01

BC06 BD03 BD05

(54) 【発明の名称】 リチウムマンガン酸化物

(57) 【要約】

【目的】 新規なリチウムマンガン酸化物、及び、その製造方法、並びに、それを正極に用いるリチウム二次電池を提供する。

【構成】 B E T比表面積が  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  以下で、一般式  $[\text{Li}] (8a) [\text{Li}, \text{Mn}_{1-x}] (16d) \text{O}_{3-y} (32e) (0 < x < 1/3, 0 < y < 0.2,$

( ) 内にスピネル構造のサイト位置を示す。) で表されるスピネル型結晶構造のリチウムマンガン酸化物、及び、その製造方法、並びに、それを正極に用いるリチウム二次電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】BET比表面積が $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以下で、一般式 $[\text{Li}] (8a) [\text{Li}, \text{Mn}_{2-x}] (16d) \text{O}_{4-y} (32e)$  ( $0 < X < 1/3$ ,  $0 < Y < 0.2$ , ()内にスピネル構造のサイト位置を示す。)で表されるスピネル型結晶構造のリチウムマンガ酸化物。

【請求項2】リチウム：マンガン モル比が1：2になるようにリチウム原料に水酸化リチウムを用いて、マンガ原料と混合した混合物を、大気雰囲気以上の酸素を含有する雰囲気中で第1の焼成を行った後に、第1の焼成で得られた化合物に、リチウム：マンガン モル比が1：2を越えて4：5未満の割合になるようにリチウム原料を混合した混合物を、大気雰囲気以上の酸素を含有する雰囲気中で、第1の焼成で得られた化合物の酸素脱離開始温度未満の温度で第2の焼成を行う請求項1記載のリチウムマンガ酸化物の製造方法。

【請求項3】第2の焼成のリチウム原料に水酸化リチウムを用いる請求項2記載の製造方法。

【請求項4】請求項1記載のリチウムマンガ酸化物を正極に用いるリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本願発明は新規なリチウムマンガ酸化物に関するものであって、詳しくは、BET比表面積が $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以下で、一般式 $[\text{Li}] (8a) [\text{Li}, \text{Mn}_{2-x}] (16d) \text{O}_{4-y} (32e)$  ( $0 < X < 1/3$ ,  $0 < Y < 0.2$ , ()内にスピネル構造のサイト位置を示す。)で表されるスピネル型結晶構造のリチウムマンガ酸化物とその製造方法並びにそれを正極に用いるリチウム二次電池に関するものである。

【0002】スピネル型結晶構造のリチウムマンガ酸化物は、現在市販されているリチウム二次電池の正極材料に使用されているコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) に代わる正極材料として注目されている材料のひとつである。

【0003】また、リチウム二次電池は、理論上、高いエネルギー密度の電池が構成可能であることから、次世代を担う新型二次電池として幅広い分野への適用が進められており、一部で既に実用化されたものも含めて、高性能化を目指した研究が進められている。

## 【0004】

【従来の技術】パーソナルユースのモバイル機器の急速な普及に伴って、小型、軽量でエネルギー密度の高いリチウム二次電池の必要性が高まり、急速に市場が拡大している。

【0005】最近では、電気自動車や電力貯蔵などの大型電池用途への適用が検討されるようになり、電池としてこれまで以上の安定性と安全性の向上が必要となつて

いる。

【0006】現在市販のリチウムイオン電池の正極材料には、主に $\text{LiCoO}_2$ が使用されているが、コバルト原料が高価であること、充電状態で不安定な状態になることから、安価で安全な代替材料の開発が望まれている。

【0007】4V級の起電力を示す $\text{LiCoO}_2$ に代わる正極材料としては、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ ) やリチウムマンガスピネル ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) が挙げられる。

【0008】 $\text{LiNiO}_2$ はニッケル原料がコバルト原料に比べて安価であることや、電気化学容量が大きいことから、現在も、実用化に向けた開発が進められているが、合成が難しく、充電状態が熱的に不安定で電池を構成した場合の安全性が十分に確保できないことから、これまでのところ実用化までには至っていない。

【0009】一方、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ はマンガ原料が資源的に豊富で安価であること、環境への影響が小さいこと、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ に比べて充電状態が安全であることから、実用化が期待されている材料である。

【0010】 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は、8aサイトをリチウムが、16dサイトをマンガが、32eサイトを酸素が占有した立方晶スピネル化合物で、4V領域では $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の8aサイトのリチウムが空の酸素八面体位置の16dサイトを介して移動することによって充放電反応が進む。

【0011】また、16dサイトのマンガは、元の結晶構造を維持した状態でその1/3までをリチウムで置換することが可能で、置換によって充放電容量が小さくなるものの、充放電サイクルに対する容量保持性、いわゆるサイクル安定性が向上することから、現在ではリチウム過剰組成の化合物が正極材料候補として選ばれている。

【0012】 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は、リチウムイオン電池の電解液として主に検討されている六フッ化リン酸リチウム塩を電解質塩に用いる電解液系では、 $40^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$ の高温で保存あるいは充放電サイクルを行った場合に、電解液中にマンガが溶出することが明らかにされている。安全上の問題は無いものの、マンガ溶出とそれにとまう構造変化などによって電池容量が低下することが明らかにされており、この点の解決が実用化に対する最大の課題と考えられている。

## 【0013】

【発明が解決しようとする課題】本願発明の目的は、マンガ溶出を抑制したリチウムマンガ酸化物とその製造方法、およびこれを正極に用いるリチウム二次電池を提供することにある。

## 【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決することを目的に検討を行った結果、BET比表

面積が  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  以下で、一般式  $[\text{Li}] (8 \text{ a}) [\text{Li}, \text{Mn}_{2-x}] (16 \text{ d}) \text{O}_{4-y} (32 \text{ e})$  ( $0 < X < 1/3$ ,  $0 < Y < 0.2$ , () 内にスピネル構造のサイト位置を示す。) で表されるスピネル型結晶構造のリチウムマンガン酸化物はマンガン溶出が少なく、これを正極に用いることで、従来達成できなかった、安定なリチウム二次電池が構成できることを見出し、本願発明を完成するに至った。

#### 【0015】

【作用】以下、本願発明を具体的に説明する。

【0016】本願発明において、一般式  $[\text{Li}] (8 \text{ a}) [\text{Li}, \text{Mn}_{2-x}] (16 \text{ d}) \text{O}_{4-y} (32 \text{ e})$  ( $0 < X < 1/3$ ,  $0 < Y < 0.2$ , () 内にスピネル構造のサイト位置を示す。) で表されるスピネル型結晶構造のリチウムマンガン酸化物はスピネル単相の化合物である。

【0017】この化合物はスピネル骨格構造の 8 a サイトをリチウムが、16 d サイトをマンガンおよびリチウムが占有した酸素過剰の化合物である。マンガンおよびリチウム量は、上記一般式の範囲であればスピネル単相の酸化物となる。 $\text{Li Mn}_2 \text{O}_4$  は、酸素欠損や過剰酸素があってもスピネル単相を示すが、本発明の化合物においては酸素過剰組成であることが必須である。酸素欠損を持つ  $\text{Li Mn}_2 \text{O}_4$  は、高温条件での保存あるいは充放電サイクル安定性が、過剰酸素組成の  $\text{Li Mn}_2 \text{O}_4$  に比べて著しく低い。

【0018】詳細については不明だが、この原因としては、酸素欠損の組成では、スピネル以外の  $\text{Li}_2 \text{MnO}_4$  や  $\text{Mn}$  酸化物の存在によって、充放電反応が不均一となり、充放電サイクルに対して性能が低下することが考えられる。これに対して、本発明の範囲の酸素過剰組成であれば、スピネル構造のみの均一な結晶相から成る化合物であり、充放電反応が不均一に進むことで、安定な充放電サイクル特性を示すと考えられる。また、本発明の範囲を超える酸素過剰組成では、リチウムおよびマンガンの一部が欠損したカチオン欠損組成となることから、酸素欠損と同様に安定なサイクル性能を達成することが困難である。

【0019】本願発明のリチウムマンガン酸化物は、一般式  $[\text{Li}] (8 \text{ a}) [\text{Li}, \text{Mn}_{2-x}] (16 \text{ d}) \text{O}_{4-y} (32 \text{ e})$  ( $0 < X < 1/3$ ,  $0 < Y < 0.2$ , () 内にスピネル構造のサイト位置を示す。) で表され、BET 比表面積が  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  以下であることが必須である。BET 比表面積を  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  以下とすることで、実用上問題が無いと考えられる程度までマンガン溶出を抑制することが可能となる。なお、実用上問題が無いと考えられる程度とは、現在市販されているリチウム二次電池 (リチウムイオン電池) の正極活物質に使用されている  $\text{Li CoO}_2$  からの  $\text{Co}$  の溶出量を示す。

【0020】電解液中への  $\text{Mn}$  溶出は、電解液と正極活

物質との界面で起こると考えられ、反応面積、即ち正極活物質の表面積を小さくすることで、 $\text{Mn}$  溶出反応を遅くすることができる。一方、電池反応を考えた場合、電解液と正極活物質の界面でのリチウムイオンの移動によって充放電反応が進むことから、反応面積を大きくすることが有利となる。これら 2 つの相反する特性を解決するために鋭意検討した結果、BET 比表面積が  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  以下であれば、ハイレートな充放電においても十分な正極活物質利用率が達成でき、実用上問題が無いと考えられる程度まで  $\text{Mn}$  溶出量を抑制できることを見出した。

【0021】本発明のリチウムマンガン酸化物を合成するためには、リチウム：マンガンモル比が 1：2 になるようにリチウム原料に水酸化リチウムを用いて、マンガン原料と混合した混合物を、大気雰囲気以上の酸素を含有する雰囲気中で第 1 の焼成を行って、予め化学量論組成リチウムマンガン酸化物を合成した後に、この化学量論組成リチウムマンガン酸化物に、リチウム：マンガンモル比が 1：2 を越えて 4：5 未満の割合になるようにリチウム原料を混合した混合物を、大気雰囲気以上の酸素を含有する雰囲気中で、第 1 の焼成で得られた化合物の酸素脱離開始温度未満の温度で第 2 の焼成を行うことが必須である。なお、上記の酸素脱離開始温度とは、化合物の熱分析において、重量減少が始まる温度を表す。

【0022】BET 比表面積の小さいリチウムマンガン酸化物を合成するためには、高温で合成を行う必要があるが、リチウム過剰組成では、リチウム置換量の増加に伴って、生成物から酸素脱離が始まる温度が低温側にシフトし、高温で酸素過剰組成のリチウムマンガン酸化物を合成することは困難である。

【0023】酸素脱離開始温度が最も高くなる組成は、リチウム：マンガンモル比が 1：2 の化学量論組成で、その温度は、原料や合成時の雰囲気などの合成条件に若干の影響を受けるものの、大気中では  $850^\circ\text{C}$  から  $900^\circ\text{C}$  の範囲であり、この温度範囲であれば、BET 比表面積が  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  以下の一般式  $[\text{Li}] (8 \text{ a}) [\text{Li}, \text{Mn}_{2-x}] (16 \text{ d}) \text{O}_{4-y} (32 \text{ e})$  ( $0 < X < 1/3$ ,  $0 < Y < 0.2$ , () 内にスピネル構造のサイト位置を示す。) で表されるリチウムマンガン酸化物の合成が可能となる。また、酸素脱離開始温度は、雰囲気中の酸素含有量が高くなるほど高温側にシフトすることから、酸素含有量が高い雰囲気中で合成することが好ましく、酸素雰囲気中で合成することがより好ましい。

【0024】加えて、詳細については不明だが、リチウム原料と生成したリチウムマンガン酸化物の BET 比表面積との関係を調べた結果、水酸化リチウムを用いた場合に、他のリチウム原料を用いた場合に比べて、BET 比表面積が小さくなることを見出し、従って、化学量論

組成リチウムマンガ氧化物合成においては、リチウム原料に水酸化リチウムを用いることが重要であることが分かった。

【0025】上記方法で合成した化学量論組成リチウムマンガ氧化物とリチウム原料を混合し、大気雰囲気以上の酸素を含有する雰囲気中で第2の焼成を行うことで、本願発明のリチウムマンガ氧化物が初めて合成可能となった。

【0026】第2の焼成においては、化学量論リチウムマンガ氧化物を合成する第1の焼成と同様に、酸素含有量が高い雰囲気中で合成することが好ましく、酸素雰囲気中で合成することがより好ましい。このときの、リチウム原料としては特に制限はされないが、水酸化リチウムを用いることが好ましい。また、焼成温度に関しては、第1の焼成で得られた化学量論リチウムマンガスピネルからの酸素脱離開始温度未満の温度で第2の焼成を行うことが必須で、これによって、酸素欠損のない、リチウム過剰組成の化合物を合成することができる。

【0027】なお、本願発明を制限するものではないが、得られるリチウムマンガ氧化物の結晶構造・粒子形態・化学組成の均一性を向上させるために、第1および/または第2の焼成において、それぞれの焼成温度以下の温度でそれぞれ予備焼成を実施することが好ましく、440℃から480℃の温度で予備焼成を実施することがより好ましい。

【0028】本願発明のリチウムマンガ氧化物の合成に用いるマンガ化合物としては、特に制限はされないが、二酸化マンガ、三酸化マンガ、四酸化マンガ、酸化マンガなどのマンガ氧化物が好ましい。

【0029】上記の方法によって、本発明のBET比表面積が $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の一般式  $[\text{Li}] (8a) [\text{Li}, \text{Mn}_x] (16d) \text{O}_{3-y} (32e)$  ( $0 < x < 1/3$ ,  $0 < y < 0.2$ ,  $()$  内にスピネル構造のサイト位置を示す。) で表されるリチウムマンガ氧化物を合成できるようになった。

【0030】本願発明のリチウム二次電池の正極には、上記のスピネル型結晶構造のリチウムマンガ氧化物を用いることが必須である。

【0031】本願発明のリチウム二次電池の負極としては、リチウム金属、リチウム合金、リチウムを吸蔵放出可能な化合物を用いることができる。

【0032】本願発明を制限するものではないが、リチウム合金としては、例えば、リチウム/スズ合金、リチウム/アルミニウム合金、リチウム/鉛合金等が例示される。同様に、リチウムを吸蔵放出可能な化合物としては、例えば、グラファイトや黒鉛等の炭素材料や、鉄の氧化物、コバルトの氧化物が例示される。

【0033】また、本願発明のリチウム二次電池の電解質は、特に制限はされないが、例えば、炭酸プロレン、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル等のカーボネート類や、ス

ルホラン、ジメチルスルホキシド等のスルホラン類、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン類、ジメチルスルホキシド等エーテル類の少なくとも1種類以上の有機溶媒に、過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸等のリチウム塩の少なくとも1種類以上を溶解したものや、無機系および有機系のリチウムイオン導電性の固体電解質などを用いることができる。

【0034】本願発明で得られたリチウムマンガ氧化物を正極活物質に用いて、図1に示すコイン型電池を構成した。

【0035】図中において、1：正極缶、2：スペーサー、3：正極集電用メッシュ、4：正極、5：セパレータ、6：ガasket、7：負極、8：負極集電用メッシュ、9：負極缶、を示す。

【0036】以下に、本発明の具体例として実施例を示すが、本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。

#### 【0037】

##### 【実施例】実施例1

電解二酸化マンガと水酸化リチウムを、リチウム：マンガ モル比が1：2に成るように十分混合した後、大気中で470℃で6時間焼成した後に、酸素雰囲気中で900℃の温度で20時間焼成した。得られた試料の化学分析の結果、化学量論組成のリチウムマンガスピネル氧化物であることが分かった。また、この化合物の酸素脱離開始温度を、大気雰囲気中で熱分析によって測定した結果、870℃であった。

【0038】合成した化学量論組成のリチウムマンガスピネル氧化物に水酸化リチウムを、リチウム：マンガ モル比が1.1：2になるように混合した後、大気雰囲気中で850℃の温度で20時間焼成した。

【0039】粉末X線回折測定および化学組成分析の結果、得られた化合物は、スピネル単相で、 $[\text{Li}] (8a) [\text{Li}_{0.065} \text{Mn}_{1.935}] (16d) \text{O}_{3.01} (32e)$  であった。また、 $\text{N}_2$  吸着量から求めたBET比表面積は、 $0.4\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0040】製造したリチウムマンガ氧化物を、導電剤のポリテトラフルオロエチレンとアセチレンブラックとの混合物（商品名：TAB-2）を重量比で2：1になるように混合した。混合物の75mgを1ton・cm<sup>2</sup>の圧力で、20mmφのメッシュ（SUS 316）上にペレット状に成形した後に、200℃で5時間、減圧乾燥処理を行った。

【0041】これを、図1の3の正極に用いて、図1の5の負極には、リチウム箔（厚さ0.2mm）から切り抜いたリチウム片を用いて、電解液には、エチレンカーボネートと炭酸ジメチルの体積比1：2の混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウムを1mol/dm<sup>3</sup>の濃度に溶解した有機電解液を図1の4のセパレータに含浸させ

て、断面積  $2 \text{ cm}^2$  の図1に示した電池を構成し、温度  $50^\circ\text{C}$ 、充放電電流密度  $0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、電池電圧が  $4.5 \text{ V}$  から  $3.5 \text{ V}$  の間で充放電を繰り返した。1サイクル目の放電容量に対する50サイクル目の放電容量の割合は、97%であった。

#### 【0042】実施例2

三酸化マンガンを水酸化リチウムを、リチウム：マンガ  
ン モル比が1：2に成るように十分混合した後に、  
大気中で  $470^\circ\text{C}$  で6時間焼成した後に、大気中で  $800^\circ\text{C}$  の温度で20時間焼成した。得られた試料の化学分析の結果、化学量論組成のリチウムマンガンスピネル酸化物であることが分かった。また、この化合物の酸素脱離開始温度を、大気雰囲気中で熱分析によって測定した結果、 $850^\circ\text{C}$  であった。

【0043】合成した化学量論組成のリチウムマンガ  
ンスピネル酸化物に水酸化リチウムを、リチウム：マンガ  
ン モル比が1.1：2になるように混合した後に、大  
気中で  $470^\circ\text{C}$  で6時間焼成した後に、大気雰囲気中で  
 $800^\circ\text{C}$  の温度で20時間焼成した。

【0044】粉末X線回折測定および化学組成分析の結果、得られた化合物は、スピネル単相で、 $[\text{Li}] (8 \text{ a}) [\text{Li}_{0.063} \text{Mn}_{1.937}] \text{O}_{4.01} (32 \text{ e})$  であった。また、 $\text{N}_2$  吸着量から求めたBET比表面積は、 $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

【0045】製造したリチウムマンガ酸化物を用いた  
以外は、実施例1と同様にコイン型電池を作成して評価  
した結果、1サイクル目の放電容量に対する50サイク  
ル目の放電容量の割合は、95%であった。

#### 【0046】実施例3

四三酸化マンガンを水酸化リチウムを、リチウム：マン  
ガン モル比が1：2に成るように十分混合した後に、  
酸素雰囲気中で  $900^\circ\text{C}$  の温度で20時間焼成した。得  
られた試料の化学分析の結果、化学量論組成のリチウム  
マンガンスピネル酸化物であることが分かった。また、  
この化合物の酸素脱離開始温度を、大気雰囲気中で熱分析  
によって測定した結果、 $840^\circ\text{C}$  であった。

【0047】合成した化学量論組成のリチウムマンガ  
ンスピネル酸化物に炭酸リチウムを、リチウム：マンガ  
ン モル比が1.1：2になるように混合した後に、大気  
雰囲気中で  $800^\circ\text{C}$  の温度で20時間焼成した。

【0048】粉末X線回折測定および化学組成分析の結果、得られた化合物は、スピネル単相で、 $[\text{Li}] (8 \text{ a}) [\text{Li}_{0.063} \text{Mn}_{1.937}] (16 \text{ d}) \text{O}_{4.01} (32 \text{ e})$  であった。また、 $\text{N}_2$  吸着量から求めたBET比表面積は、 $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

【0049】製造したリチウムマンガ酸化物を用いた  
以外は、実施例1と同様にコイン型電池を作成して評価  
した結果、1サイクル目の放電容量に対する50サイク  
ル目の放電容量の割合は、94%であった。

#### 【0050】比較例1

四三酸化マンガンを水酸化リチウムを、リチウム：マン  
ガン モル比が1：2に成るように十分混合した後に、  
酸素雰囲気中で  $900^\circ\text{C}$  の温度で20時間焼成した。得  
られた試料の化学分析の結果、化学量論組成のリチウム  
マンガンスピネル酸化物であることが分かった。また、  
この化合物の酸素脱離開始温度を、大気雰囲気中で熱分析  
によって測定した結果、 $840^\circ\text{C}$  であった。

【0051】合成した化学量論組成のリチウムマンガ  
ンスピネル酸化物に水酸化リチウムを、リチウム：マンガ  
ン モル比が1.1：2になるように混合した後に、大  
気雰囲気中で  $900^\circ\text{C}$  の温度で20時間焼成した。

【0052】粉末X線回折測定および化学組成分析の結果、得られた化合物は、 $[\text{Li}] (8 \text{ a}) [\text{Li}_{0.063} \text{Mn}_{1.937}] (16 \text{ d}) \text{O}_{3.91} (32 \text{ e})$  であった。なお、 $\text{N}_2$  吸着量から求めたBET比表面積は、 $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

【0053】製造したリチウムマンガ酸化物を用いた  
以外は、実施例1と同様にコイン型電池を作成して評価  
した結果、1サイクル目の放電容量に対する50サイク  
ル目の放電容量の割合は、75%であった。

#### 【0054】比較例2

二酸化マンガンを炭酸リチウムを、リチウム：マンガ  
ン モル比が1：2に成るように十分混合した後に、大気  
中で  $470^\circ\text{C}$  で6時間焼成した後に、大気中で  $800^\circ\text{C}$  の  
温度で20時間焼成した。得られた試料の化学分析の  
結果、化学量論組成のリチウムマンガンスピネル酸化物  
であることが分かった。また、この化合物の酸素脱離開  
始温度を、大気雰囲気中で熱分析によって測定した結果、  
 $850^\circ\text{C}$  であった。

【0055】合成した化学量論組成のリチウムマンガ  
ンスピネル酸化物に炭酸リチウムを、リチウム：マンガ  
ン モル比が1.1：2になるように混合した後に、大気  
雰囲気中で  $800^\circ\text{C}$  の温度で20時間焼成した。

【0056】粉末X線回折測定および化学組成分析の結果、得られた化合物は、 $[\text{Li}] (8 \text{ a}) [\text{Li}_{0.063} \text{Mn}_{1.937}] (16 \text{ d}) \text{O}_{3.98} (32 \text{ e})$  であった。なお、 $\text{N}_2$  吸着量から求めたBET比表面積は、 $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

【0057】製造したリチウムマンガ酸化物を用いた  
以外は、実施例1と同様にコイン型電池を作成して評価  
した結果、1サイクル目の放電容量に対する50サイク  
ル目の放電容量の割合は、80%であった。

#### 【0058】

【発明の効果】以上述べてきたとおり、本発明者らの検  
討によって、BET比表面積が  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  以下で、一般式  $[\text{Li}] (8 \text{ a}) [\text{Li}_x \text{Mn}_{2-x}] (16 \text{ d}) \text{O}_{4-y} (32 \text{ e})$  ( $0 < x < 1/3$ ,  $0 < y < 0.2$ , () 内にスピネル構造のサイト位置を示す。) で表されるスピネル型結晶構造のリチウムマンガ酸化

50 化合物が容易に合成できることを見出した。さらに、これ

を正極に用いることで、従来では達成できなかったサイクル特性の優れたリチウム二次電池が構成できることを見出した。サイクル特性の優れたリチウムマンガン酸化物正極リチウム二次電池が構成できることを見出したことは、産業上有益な知見である。

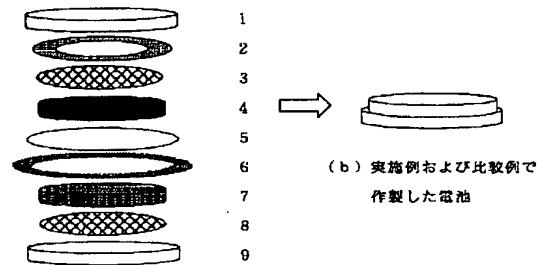
【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例及び比較例で構成した電池の実施態様を示す図である。

【符号の説明】

- 1 正極缶
- 2 スペース
- 3 正極集電用メッシュ
- 4 正極
- 5 セパレータ
- 6 ガスケット
- 7 負極
- 8 負極集電用メッシュ
- 9 負極缶

【図 1】



(a) 実施例および比較例で作製した電池の構成